

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110412

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12			C 0 1 B 33/12	Z
B 0 1 J 19/00			B 0 1 J 19/00	L

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-290386

(22) 出願日 平成7年(1995)10月11日

(71) 出願人 000205351

住友シチックス株式会社  
兵庫県尼崎市東浜町1番地

(72) 発明者 岡本 昇

兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友シチックス株式会社内

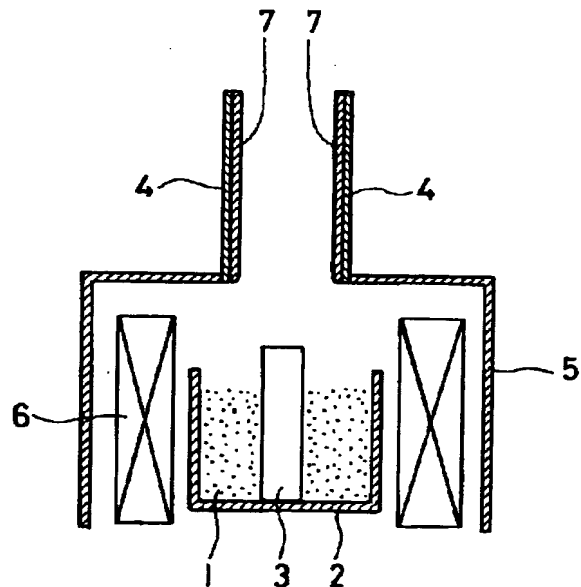
(74) 代理人 弁理士 生形 元重 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化珪素の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 EB照射によりプラスチックフィルムに酸化珪素を蒸着する場合の蒸着材料として好適な酸化珪素を製造する。

【構成】 原料珪素1をヒータ6により加熱蒸発させて、基体4の表面に酸化珪素7を析出させる。基体4として、表面組織を粗に処理した金属を用いる。原料珪素1の中に、ヒータ6により効率よく加熱される発熱体あるいは熱伝導体3を設置する。析出した酸化珪素7の表面が平坦になる。その酸化珪素7を基体4から剥離させるときに、酸化珪素7が碎けない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料珪素を加熱蒸発させて基体の表面に蒸着させる酸化珪素の製造方法において、前記基体として表面組織を粗に処理した金属を使用することを特徴とする酸化珪素の製造方法。

【請求項2】 原料珪素の中に発熱体あるいは熱伝導体を配置することを特徴とする請求項1に記載の酸化珪素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品包装材料等を使用されるプラスチックフィルムの表面に酸化珪素を蒸着する際に用いる酸化珪素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食料品、医療品、電子材料、光学関係等の各分野においては、金属酸化物を被覆したプラスチックフィルムが、透明性及耐熱性、ガスバリア性に優れることから、包装材料やガス遮蔽材として注目され、その需要を伸ばしている。その金属酸化物としてはアルミ系、珪素系の2つが主に使用されているが、酸化アルミ被覆フィルムは耐レトルト性に問題がある。また、金属アルミを被覆したフィルムは、これらの金属酸化物を用いたものよりガスバリア性に優れているが、電子レンジに使用できず、また不透明なため内容物を直視できないという欠点が存在する。これらに対し、酸化珪素被覆フィルムは、ガスバリア性、耐レトルト性、透明性、電子レンジ対応性等のいずれも兼ね備え、現在最も高い総合評価を得ている。

【0003】フィルム上へ酸化珪素を被覆する方法としては、スパッタ法と蒸着法がある。スパッタ法は蒸着法と比較して成膜速度が遅いため、低コストを要求される包装材料等の分野には適さない。このため包装材料等の分野では蒸着法が多用されている。

【0004】酸化珪素を蒸着したフィルムは、蒸着材料である酸化珪素を真空中で抵抗加熱や誘導加熱などにより直接加熱して蒸発させ、その蒸気をフィルムに付着させることにより製造される。この製造では、加熱時に酸化珪素が飛散する現象（スブラッシュ）を防止するため、蒸着材料を塊状にする対策がとられる。

【0005】また近年では、加熱手段としてEB（電子）を使用した蒸着も増加している。EBの使用は、狭い範囲に高エネルギーを集中させることができ、蒸気圧の低い金属酸化物でも比較的容易に蒸発させることが可能である。しかし、EBの照射が均一に行われず部分的に高エネルギーが与えられると、金属酸化物中の酸素が分解して、系内の圧力を上昇させる。このため蒸発膜厚が不均一になったり、フィルムとの付着性が不十分になったりする。そこでEBを蒸着材料に均一に照射することが必要になる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】EBを蒸着材料に均一に照射するには、蒸着材料の表面に平坦性を持たせることが必要である。しかし、スブラッシュを防止するために従来使用されている塊状の酸化珪素は、砕けた状態のため、EBを均一に照射するのが大変困難であり、また材料に切れ目があるためEBを連続して照射することが不可能である。

【0007】塊状の酸化珪素が砕けるという問題の原因は、その酸化珪素の製造時にある。酸化珪素蒸着フィルムの製造に蒸着材料として使用される塊状の酸化珪素は、従来は粉末の原料珪素を容器内に充填し、真空下でこれを加熱蒸発させ、石英からなる基体の表面に蒸着させることにより製造される。しかし、石英と酸化珪素の付着性が強いいため、石英の表面に蒸着した酸化珪素を石英から剥離させるときに、その酸化珪素が砕けてしまうのである。

【0008】一方、SUS板等の金属は酸化珪素との付着性が石英より弱く、その表面に蒸着した酸化珪素を原形のまま剥離させることができる。しかし、金属の表面に蒸着した酸化珪素は、表面が凹凸状態となり、金属酸化物蒸着フィルムの蒸着材料として用いた場合にEBの均一照射が不可能であり、蒸発特性が著しく悪化するなどの問題がある。

【0009】本発明の目的は、基体上に蒸着した酸化珪素の表面が平坦で、しかも、その酸化珪素を砕けることなく基体から剥離させることができる酸化珪素の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】塊状の酸化珪素を蒸着により製造する場合に、基体として金属を使用すると、その金属表面に蒸着した酸化珪素は砕けることなく金属基体から剥離する。しかし、得られた酸化珪素の表面は凹凸状態となり、EB照射に不適なものとなる。

【0011】本発明者は金属基体の表面に蒸着する酸化珪素の表面を平坦にする方法の開発を企画し、実験研究を続けた結果、その金属基体の表面を酸処理やサンドブラスト等により粗な組織とするのが有効なことを知見し、本発明を完成させた。

【0012】酸化珪素に限らず、気体から固体への相変化における核発生密度は、その固体の界面張力、分子量、密度、過飽和度、温度等に依存する。中でも過飽和度の増大は、核発生密度を著しく増加させる。本発明においては、過飽和度等の環境条件を変化させることなく、物理的な方法で核発生密度を増加させた。なぜなら、過飽和度等の環境条件は、核発生後の成長段階にも大きな影響を与える。従来環境条件を変えることは、酸化珪素の成長に悪影響を与えることになるため好ましくない。未処理金属と処理金属の表面の差異は、前述の物理的影響に相当する。つまり、未処理金属の表面は組織が緻密であり、原料ガスの凝縮、蒸着時、固体酸化珪

素の発生源となる核の発生密度が小さく、基体表面において局所的に酸化珪素が成長してしまうため、生成した酸化珪素の表面は凹凸状態となる。一方、表面処理を施した金属基体表面は、未処理金属表面と比較し、表面状態が粗である。この物理的な要因によって、核発生密度が増加し、局所的な成長が抑止され、基体表面均一に成長が起こる。そのため、生成する酸化珪素の表面は平坦なものとなる。

【0013】このとき、酸化珪素の核発生速度は速い。なぜなら、核発生速度は温度に影響され、高温ほど速度は速くなる。蒸着部では、下部からの輻射熱のみで、十分核発生必要温度以上に達するため、核発生速度は速くなっている。核発生速度が速い状態で原料ガスの供給が十分でないと、金属基体の表面全体に核が均一に成長せず、一部の核が異常成長する。そうなると金属基体の表面に生成する酸化珪素の表面が凹凸状態になり、EB照射に不適なものとなる。この観点から、原料珪素の中に発熱体、あるいは熱伝導体を配置するのがよい。原料珪素は粉状であるため熱吸収が悪いが、その中に発熱体あるいは熱伝導体を配置し、原料珪素を内外から同時加熱することにより、蒸発速度が速くなり、生成酸化珪素の表面をより平坦にすることができる。

\*

＊【0014】本発明の酸化珪素の製造方法は、酸化珪素を蒸発発生させる基体として表面組織を粗に処理した金属を使用することにより、生成した酸化珪素を基体表面から剥離しやすくし、その剥離時に酸化珪素が砕けるのを防止すると共に、その酸化珪素をEB照射に適した平坦な表面とする。

【0015】また、原料珪素の中に発熱体あるいは熱伝導体を配置することにより、酸化珪素の表面をより平坦なものにすることができる。

10 【0016】基体を使用する金属としては、耐熱性、軽量性、耐食性に優れたものが必要であり、具体的にはステンレス鋼、チタン等を用いることができる。

【0017】金属の表面を粗の組織にする処理は、以下の方法を用いることができる。化学的手法については、酸、アルカリを用いる薬品処理の他、溶剤処理、蒸気処理、オートクレーブ処理等がある。物理的手法では、スパッタエッチング処理、ショットブラスト処理、タンブラリング処理、ボールミル処理等がある。主だった処理の内容を表1に示す。

20 【0018】

【表1】

処 理 名	方 法
酸 処 理	基体を酸（塩酸、沸酸、硝酸、硫酸を単独、あるいは複数混合させて使用する）に浸した後水洗する
アルカリ処理	基体をアルカリ（水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムを単独、あるいは複数混合させて使用する）水溶液に浸した後水洗する
ボールミル処理	ジルコニアあるいはアルミナ球と共に基体をポットに入れて表面処理を行う
スパッタ処理	基板をターゲットにし、イオンガスとしてArを使用して表面処理する
ショットブラスト処理	鋭角を有する鉄粒を基体表面に噴霧し、表面処理する

【0019】表面組織の粗密状態は例えば、顕微鏡観察による表面塊状粒子の大きさで表すことができ、本発明ではこれが50～500μmの範囲が望ましい。これが小さすぎると平坦な表面を有する酸化珪素が生成せず、大きすぎると酸化珪素の蒸着が困難になる。

【0020】原料珪素の中に配置する発熱体としては、外周部と同様にグラファイトヒーターを用いることができる。熱伝導体としては、原料珪素を加熱するために従来から使用されているヒーターにより高効率に加熱され

且つ原料珪素を汚染しないグラファイト、高融点金属（タンタル、タングステン等）などを用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の望ましい実施の形態を図1により説明する。

【0022】シリコン粉末と石英粉末を混合したものを原料珪素1としてグラファイト製の容器2に充填する。この容器2の中心部には熱伝導体3としてグラファイト

棒を設置する。これとは別に基体4としての4枚のSU S304板をエチルアルコールで洗浄後、酸処理し水洗して乾燥させる。乾燥後4枚の基体4を角筒状に組み合わせる。

【0023】原料珪素1を充填し熱伝導体3を設置した容器2を真空チャンバー5内のヒータ6の内側に配置し、真空チャンバー5の上部に、角筒状に組み合わせた基体4を取り付ける。

【0024】真空チャンバー5内を真空排気して、ヒータ6により容器2内の原料珪素1を蒸発させた。その蒸気は角筒状に組み合わせた基体4の内面に付着し、酸化珪素7を析出させる。

【0025】このとき、原料珪素1は粉体であるため熱伝導性が低い。内部に熱伝導体3が存在しない場合、蒸発に必要なエネルギーが原料珪素1の中心部まで到達するのにかなりの時間がかかる。中心部に熱伝導体3を設置することにより、熱伝導体3が存在しないときに上下方向に放熱された熱を熱伝導体3が吸収し、その熱を原料珪素1に中心部から伝達するため、原料珪素1は外側からも内側からも加熱されることになり、熱伝導体3を設置していないときよりも原料珪素1の蒸発速度が速くなり、表面がより平坦な酸化珪素7を生成させることができる。

【0026】基体4の内面に酸化珪素7が十分に蒸着し\*

\*たことを確認した後、チャンバー5内を冷却し大気圧に戻して基体4を取り出す。

【0027】基体4の内面に蒸着した酸化珪素7の表面は平坦となる。その酸化珪素7を基体4から剥離させるときに酸化珪素7が碎けることもない。かくして、表面が平坦な平板状の酸化珪素7が得られる。

【0028】得られた平板状の酸化珪素7を任意の大きさに切断してEB照射によるプラスチックフィルムの真空蒸着材料に用いる。その蒸着材料は塊状であるためスブラッシュは発生せず、また碎けていないためにEBの連続照射が可能であり、更に表面が平坦なためEBの均一照射も可能である。その結果、均一な厚さの蒸着膜が効率よく生成される。

【0029】本発明の効果を確認するために、容器2の中心部に配置し且つ基体4を酸洗した場合、容器2の中心部に熱伝導体3を設置しなかった場合、基体4を酸処理しなかった場合について、酸化珪素7の製造を実際に行った。いずれの場合も剥離時に酸化珪素7が碎けることはなかったが、表面の平坦度が表2のように変化した。なお、表2は製造条件と精製SiO<sub>2</sub>の平坦度を示したものである。

【0030】

【表2】

	製 造 条 件				生成酸化珪素 平坦度*
	酸処理	基体表面塊状 粒子サイズ	発 熱 体 (熱伝導体)	発熱体サイズ	
本発明例	有 り	約100 $\mu$ m	有 り	100 $\phi$ ×400 $\ell$	1mm以下
	有 り	約100 $\mu$ m	無 し		10mm以下
比較例	無 し	約10 $\mu$ m	有 り	100 $\phi$ ×400 $\ell$	20mm以下
	無 し	約10 $\mu$ m	無 し		20mm以下

\* 平坦度 生成酸化珪素断面の最厚部と最薄部の差

【0031】

【発明の効果】以上に述べた通り、本発明の酸化珪素の製造方法は、基体として金属を用いるので、基体表面に蒸着した酸化珪素を剥離させるときにその酸化珪素が碎けるのを防ぐことができる。しかも、金属を用いたときに問題となる酸化珪素の表面凹凸化を金属表面の粗化处理により防止するので、酸化珪素の表面を平坦にすることができる。従ってEB照射による蒸着に適した塊状の酸化珪素を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明法を実施するのに適した装置構成の1例を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 原料珪素
- 3 発熱体(熱伝導体)
- 4 基体
- 5 真空チャンバー
- 6 ヒータ
- 7 酸化珪素

【図1】

